UEBER DIE
VERÄNDERUNGEN DES BIENENWACHSES
DURCH DIE CHEMISCHE BLEICHE

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 21. JUNI 1901

VON

CARL ADOLF WELLENSTEIN

AUS

PRÜM (Rgb. Trier)

ACAD.
LOND BAT.
BIBL.

BONN-POPPELSDORF
BUCHDRUCKEREI VON JOH. PAFFENHOLZ
1901.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0156

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. L. Medicus während der Semester 1899/1900 bis 1901 im chemisch-technologischen Institute der Universität Würzburg ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Medicus, für das mir erwiesene Wohlwollen und die mir stets bereitwilligst gewährte Förderung und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen. Gleichzeitig möchte ich nicht versäumen, dem Herrn Dr. Röttger, Oberinspektor der Kgl. Untersuchungs-Station für Nahrungs- und Genussmittel zu Würzburg, dafür zu danken, dass er mir seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiete der Wachsuntersuchung immer gern zur Verfügung stellte.

Allgemeiner Teil.

In früherer Zeit glaubte man, dass das Bienenwachs ebenso wie das Pflanzen- und Mineralwachs fertig gebildet in der Natur vorkomme und dass die Bienen dasselbe von den Pflanzen sammeln könnten; heute weiss man, dass dasselbe durch Umwandlung honighaltiger Nahrung in dem Verdauungsapparate der Bienen entsteht, also ein organisches Produkt ist, und auf Grund vieler Beobachtungen hat man gefunden, dass die Bienen zur Herstellung von einem Pfund Wachs 10-12 Pfund Honig mit einem Zusatz von Blüthenstaub brauchen.

Die vier letzten der dachziegelförmig über einanderliegenden Hinterleibsschuppen bestehen aus einer vorderen und einer hinteren Querhälfte, von denen die erstere weich, durchscheinend und durch eine Hornleiste in zwei Teile geteilt ist. Diese sogenannten Spiegel werden als Ort und Organ der Wachsbereitung angesehen. Das Wachs wird in Form dünner, weisser, halbrunder Blättchen ausgeschieden, welche von den Bienen mit den Hinterfüssen zwischen den Bauchringen hervorgezogen und zum Bau ihrer Waben benutzt werden. [1]) Frisch gebaute Waben sind weiss; durch Ausdünstung der Bienen, durch Rückstände von Honig, Blüthenstaub etc. erhalten sie ein mehr oder weniger gelbes oder braunes Aussehen. Behufs Benutzung des Wachses werden die Waben, nachdem man sie ausgepresst oder den etwa darin befindlichen Honig hat ausfliessen lassen, in heissem Wasser geschmolzen. Die

[1]) von Berlepsch, Bienenzucht und Cowan, die Honigbiene.

so erhaltene, nach Honig riechende Masse ist das gelbe- oder Rohwachs und hat ein spec. Gewicht von 0,956 bis 0,966 und einen Schmelzpunkt von 61,5°—64°.

Obgleich man das Bienenwachs schon von alters her kannte, ist doch seine chemische Zusammensetzung noch bei weitem nicht vollständig ergründet. Es mag dies wohl verschiedene Ursachen haben; jedenfalls ist eine der hauptsächlichsten die, dass das Bienenwachs kein einheitlicher Körper, sondern das Gemisch einer ganzen Reihe hochmolekularer nnd schwer zu trennender, organischer Stoffe ist.

Es erscheint deshalb zweckmässig, zunächst die Literatur, die sich sehr zerstreut vorfindet, etwas eingehender zu behandeln. Der erste Chemiker, der sich eingehend und erfolgreich mit der Untersuchung des Bienenwachses beschäftigte, war Brodie. [1])

Derselbe wies nach, dass das Bienenwachs im wesentlichen aus zwei Hauptbestandteilen besteht: 1) aus einem Gemisch von in heissem Alkohol leicht löslichen, freien Säuren, vorzugsweise Cerotinsäure und 2) aus einem in Alkohol schwer löslichen Körper, dem Myricin, hauptsächlich Palmitinsäure-Myricylester. Diese Hauptbestandteile setzen sich nun wieder zusammen aus einer ganzen Reihe von andern Stoffen. Neben Cerotinsäure C_{27} H_{54} O_2 findet sich noch Mellissinsäure C_{30} H_{60} O_2 in freiem Zustande vor.

Desgleichen sind nach Schwalb dem Myricylalkohol C_{30} H_{62} O noch Cerylalkohol C_{27} H_{56} O und ein Alkohol von der Formel C_{25} H_{52} O beigemischt und man hat in geringer Menge noch ungesättigte Fettsäuren und zwei Kohlenwasserstoffe, das Heptacosan C_{27} H_{56} und Hentriacontan C_{31} H_{64} isolirt.

Die Untersuchung des Bienenwachses begann Brodie damit, dass er beide Hauptbestandteile des Wachses durch Auskochen mit starkem Alkohol trennte. Die in Lösung gegangenen und sich beim Erkalten des Alkohols wieder abscheidenden,

1) Liebigs Annalen 67, 186.

noch Myricin enthaltenden Säuren reinigte er durch mehrmaliges Umkrystallisiren, Fällen des Bleisalzes aus heisser alkoholischer Lösung und Zersetzen des letzteren mit starker Essigsäure. Auf diese Weise erhielt er eine krystallinische Säure vom Schmelzpunkt 78°, die er Cerotinsäure nannte und für die er die Formel $C_{27} H_{54} O_2$ aufstellte. [1]) In den Mutterlaugen, aus denen die Cerotinsäure auskrystallisirte, wies er noch in geringer Menge eine Säure nach, deren Bleisalz in heissem Aether löslich war und die wahrscheinlich der Oelsäurereihe angehörte.

Im Gegensatz zu Brodie fand Schalfegew [2]), der die Brodie'sche Cerotinsäure eingehend studirte, dass dieselbe ein Gemenge einer ganzen Reihe von Körpern war, von denen er durch partielle Fällung der Bleisalze nur einen in vollständig reinem Zustande erhalten hat. Derselbe besass den Schmelzpunkt 91° und entsprach der Formel $C_{34} H_{68} O_2$.

Nafzger [3]) bestätigt im Allgemeinen die Angaben Brodie's. Da letzterer jedoch die bei der Umkrystallisation zurückbleibenden Mutterlaugen nicht näher untersuchte, so änderte Nafzger sein Untersuchungsverfahren dahin ab, dass er die Trennung der einzelnen Säuren durch partielle Fällung der Magnesiumsalze ausführte. Aus den zahlreichen Fällungsversuchen, die er zwecks Herstellung einer reinen Säure vornahm, ging hervor, dass im Bienenwachs Cerotinsäure vom Schmelzpunkte 78° in freiem Zustande, wie auch Brodie angiebt, vorhanden ist. Man hat dabei die Wahl zwischen der Formel $C_{26} H_{52} O_2$ und $C_{27} H_{54} O_2$. Ausserdem konstatierte Nafzger das Vorkommen freier Melissinsäure $C_{30} H_{60} O_2$ im Bienenwachs. Die Säure $C_{34} H_{68} O_2$, die Schalfegew erhalten, konnte nicht nachgewiesen werden; dagegen wurde durch Versuche das Vorhandensein einer Säure vom Schmelzpunkt 75°—76° wahrscheinlich gemacht. In den bei den fraktionirten Fällungen

1) Lieb. Annal. 67, 194.
2) Berl. Berichte 9, 278 u. 1688.
3) Lieb. Annal. 224, 225.

restierenden Mutterlaugen fand er, gleich Brodie, noch einen Körper, den er jedoch nicht genügend rein erhalten konnte. Es liess sich nur daran nachweisen, dass es sich um ein Gemenge mehrerer Oelsäuren handelte, denen auch wahrscheinlich das Wachs seine Konsistenz und seinen typischen Geruch verdankt.

Auch Marie [1]) wies in dem Gemenge der freien Säuren des Bienenwachses eine Säure vom Schmelzpunkte 78° nach. Dieselbe isolirte er aus dem Säuregemisch durch Umkrystallisation bis zum konstanten Schmelzpunkte aus Methylalkohol. Er legte der Cerotinsäure die Formel C_{25} H_{50} O_2 bei, die man auch jetzt häufig angegeben findet. [2])

Bei der Untersuchung des veresterten Teiles des Wachses, des Myricins, konnte Brodie [3]) durch Verseifen, Umkrystallisation, etc. einen Alkohol vom Schmelzpunkte 85°, ebenso einen solchen vom Schmelzpunkte 72° isolieren. Wegen zu geringer Ausbeute jedoch gelang es ihm nicht, den letzteren näher zu untersuchen. An Säuren fand er neben Palmitinsäure C_{16} H_{32} O_2 in geringer Menge eine andere Säure mit viel niedrigerem Schmelzpunkte, von der er glaubt, dass sie an den oben erwähnten niedrig schmelzenden Alkohol gebunden sei. Letztere Säure besass auch den eigenthümlichen Geruch des Wachses. Nafzger [4]) erhielt bei der Untersuchung des Myricins ähnliche Resultate. Als veresterte Säuren fand er vorzugsweise Palmitinsäure. Ausserdem erhielt er noch eine wachsartig riechende, bei 58° schmelzende Säure, aus welcher er wieder durch digerieren des Bleisalzes mit Aether und Zersetzen des letztern eine bei 44° schmelzende Säure abschied. Versuche, dieselbe vollständig zu reinigen, misslangen. Es ging jedoch aus der Löslichkeit der Bleisalze in Aether hervor, dass es sich um eine Oelsäure handelte.

Schwalb [5]) befasste sich mit der Untersuchung der nicht sauren Bestandteile des Myricins. Durch Verseifung, Umkry-

1) Chem. Zeit. Repert. 1895, 11, 127.
2) Benedikt, Analyse d. Fette u. Wascharten 626.
3) Lieb. Annal. 71, 145.
4) Lieb. Annal. 224, 251.
5) Lieb. Annal. 236, 108.

stallisation, und durch andere Reinigungsverfahren gelang es ihm, zwei Kohlenwasserstoffe, das bei 60,5° schmelzende Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und das bei 67° schmelzende Hentriacontan $C_{31}H_{64}$ zu isolieren, ausserdem Alkohole von der Formel: $C_{31}H_{64}O$ oder $C_{30}H_{62}O$; $C_{27}H_{56}O$ oder $C_{26}H_{54}O$; $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{24}H_{50}O$. Den Gehalt an Kohlenwasserstoffen fand Schwalb zu 5—6 %.

A. u. P. Buisine [1]) bestimmten die Bestandteile des Bienenwachses in Bezug auf die Mengenverhältnisse und zwar die Menge der freien Säuren nach der Hübl'schen Methode durch Titration mit $^1/_2$ normal alkoholischer Kalilauge, die der Oelsäuren durch Titration mit Jodlösung. Die Alkohole fanden sie nach der Stas-Dumas'schen Methode durch Erhitzen mit Kalikalk und Messen des sich entwickelnden Wasserstoffs. Durch Extraktion des hierbei erhaltenen Rückstandes mit Aether erhielten sie die Menge der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Resultate waren folgende: Freie Säuren 13,5—15,5%; gebundene Säuren 32,85—34,67%; Oelsäuren 9,0-12%; Alkohole 52,5-56,5%; Kohlenwasserstoffe 12,5-14% mit dem Schmelzpunkte 49,5°.

Arens und Hett [2]) sowie C. Mangold [3]) bestätigen im Allgemeinen die Erfahrungen von A. und P. Buisine betreffs Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.

Aus dem Vorhergehenden sehn wir, dass die chemische Beschaffenheit des Bienenwachses noch bei weitem nicht vollständig festgestellt ist und, dass zweifellos ausser den bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesenen Stoffen noch eine Reihe von Körpern in demselben enthalten sind, die sich bis jetzt den Forschungen der Chemiker entzogen haben.

Da die Verwendung des Bienenwachses gewöhnlich in gebleichtem Zustand geschieht, so bei der Kerzenfabrikation und im pharmazeutischem Betriebe, wurde früher das gelbe

1) Chem. Zeit. Repert. 1890, 24, 225.
2) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1899, 5, 91
3) Chem. Zeit. 1891, 46, 799.

Wachs durch Umschmelzen in dünne Scheiben gebracht und dem Einflusse des Lichtes, der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt. Schon die Phönicier und Griechen kannten diese Art des Bleichens; Plinius beschreibt die Bleichrahmen und in Herculanum soll die Abbildung einer Wachsbleiche gefunden worden sein. Bisweilen wurde das Wachs auch, um den Bleichprozess zu beschleunigen, mit einer geringen Menge Talg vermischt, oder es wurde, um es den bleichenden Agentien zugängiger zu machen, nach Brünning [1]) in geschmolzenem Zustande mittels eines Dampf- oder Gasstrahles zerstäubt und das restierende Pulver der Luft, dem Licht und der Feuchtigkeit ausgesetzt.

Auch Ramboe [2]) bespricht ein Verfahren der Naturbleiche, wobei er die Hauptbedingung einer schnellen Bleiche darin findet, dass das Wachs wasserhaltig sei und dem Sonnenlichte eine möglichst grosse Oberfläche darbieten soll. Er giebt übrigens der Naturbleiche den Vorzug vor den später zu besprechenden Verfahren.

A. und P. Buisine [3]) sprechen entgegen Ramboe dem Sonnenlichte in erster Linie die bleichende Wirkung zu.

Da alle diese Verfahren jedoch verhältnissmässig viel Zeit beanspruchen, so sind sie in neuerer Zeit grösstenteils durch die künstliche Bleiche verdrängt worden. Bei dieser wird das gelbe Wachs entweder durch Tierkohle oder durch chemische Oxydationsmittel, Chlor, Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure etc. entfärbt.

Bei der geringen Menge Wachs, welches ein Bienenstock liefert und bei der vielfachen Verwendung zu Wachslichtern, Salben, künstlichen Blumen, Wachsfiguren und dergleichen, ist der Preis ein verhältnissmässig hoher. Letzteres, sowie der Umstand, dass seine chemische Zusammensetzung nur unvollständig ergründet ist, sind die Ursache, dass das Bienenwachs

1) Chem. Zeit. 1890, 378.
2) Chem. Zeit. 1896, 101, 1004.
3) Chem. Zeit. Repert. 1900, 33, 319.

den weitgehendsten Verfälschungen unterliegt. In rohester Weise wird es häufig mit gepulverten Mineralsubstanzen, als auch mit Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Harz, Paraffin und Ceresin vermischt.

Um mit Sicherheit eine Entscheidung über Reinheit oder Unverfälschtheit von Wachsproben treffen zu können, haben sich eine Reihe von Chemikern mit der Ausarbeitung zweckmässiger Wachsprüfungsmethoden befasst, von denen jedoch die meisten keine hervorragende Bedeutung geniessen.

Long [1]) lässt das Bienenwachs mikroskopisch auf folgende Weise prüfen: Einige Tropfen einer Lösung von Wachs in Chloroform bringe man auf ein Objektglas, lasse die Flüssigkeit etwas abdunsten, bis sie sich mit einem Häutchen überzogen hat. Dann lege man ein Deckgläschen auf, so dass keine Luftblasen sich bilden. Nach kurzer Zeit entstehen, unter dem Mikroskope gesehen, charakteristische Krystalle, die die Form von Turnhanteln haben, deren Kugeln aber, statt aus festen Massen, aus gekrümmten Nadeln bestehen.

Bei Verunreinigung des Wachses durch circa 20% Paraffin, Talg etc. verändert sich das Bild sehr. Paraffin scheint die Krystallisation zu verhindern, Fette und Fettsäuren geben die ihnen eigenen Krystallformen.

Nach Vogel [2]) wird 1 Teil der möglichst fein zerteilten Probe mit der 6—8 fachen Chloroformmenge geschüttelt. Nach einiger Zeit filtriert man ab nnd wiegt den Rückstand, der bei reinem Wachs 75% betragen soll.

Robineaud [3]) lässt 1 gr Wachs mit 50 gr kaltem Aether extrahieren. Hierbei müssen mindestens 50% ungelöst bleiben, da anderenfalls die Probe mit Stearinsäure, Harz, Paraffin, Talg, Japanwachs etc. verunreinigt ist.

Wir sehen auf den ersten Blick, dass obige Untersuchungsmethoden keinen Anspruch auf allzugrosse Genauigkeit

1) Chem. Zeit. 1885, 1504.
2) Benedikt Analyse der Fette und Wachsart. 627.
3) Dingler's Pol. Jour. 163, 1862, 80.

machen können. Denn, wenn keine groben Verfälschungen vorliegen, können schon wegen der wechselnden Zusammensetzung des Wachses keine zuverlässigen Resultate erzielt werden. Die jetzige jetzt allgemein eingeführte Untersuchungsmethode, die am sichersten und raschesten über die Reinheit des Wachses resp. über die Art der Verfälschung innerhalb gewisser Grenzen Aufschluss giebt, ist die Köttsdorfer'sche Methode, wie sie von Hübl, sowie Benedikt und Mangold zur Wachsuntersuchung vorgeschlagen wird. Häufig werden noch zur Controlle spec. Gewicht und Schmelzpunkt bestimmt.

Geben im Allgemeinen nun diese Bestimmungen auch genügend Aufschluss, so sind jedoch in besonders zweifelhaften Fällen nach Buisine [1]) ausserdem noch der Gehalt an Kohlenwasserstoffen, die Jodzahl und die Menge Wasserstoff zu bestimmen, die beim Erhitzen mit Kalikalk auftritt.

Der erste, der die Köttsdorfer'sche Methode zur Wachsprüfung anwandte, war Becker [2]). Derselbe lässt 2 gr. filtrirtes Wachs mit 25 ccm. $^1/_2$—$^1/_1$ normal Kalilauge in einem Kolben von circa 150 ccm. Inhalt verseifen. Den Kolben verschliesst er mit einer zweikugeligen Sicherheitsröhre, in der sich soviel Quecksilber befindet, dass ein Druck von circa 5 cm. entsteht. Die Verseifung geschieht während einer halben Stunde auf dem Wasserbade. Nachher verdünnt er mit 50 ccm. absolutem Alkohol und titriert mit Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator zurück. Während des Titrierens erwärmt er von Zeit zu Zeit wieder auf dem Wasserbade, um den Niederschlag, der durch die Salzsäure erzeugt wird, wieder aufzulösen.

Er fand hierbei folgende Verseifungszahlen:

Für Bienenwachs	97—107
„ Japanwachs	224,4
„ Carnaubawachs	93,1
„ Ceresin	0,0

1) Mont. Scient. 1890, 1126.
2) Zeitsch. für analyt. Chem. 19, 241.

Für Talg	196,5
„ Harz	194,3

Da sich, wie wir sehen, aus Japanwachs, Ceresin, Harz, Talg etc. leicht wachsähnliche Gemenge mit der Verseifungszahl 97—107 darstellen lassen, so genügt die Bestimmung der Verseifungszahl beim Bienenwachs allein nicht.

Hübl [1]) änderte deshalb diese Prüfungsmethode dahin ab, dass er, bevor er die Verseifungszahl feststellte, zuerst die Anzahl der Miligramme Kalihydrat bestimmte, die zur Sättigung der in 1 gr. Wachs enthaltenen freien Säuren notwendig ist (Säurezahl). Die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl ist die Ester- oder Aetherzahl; das ist die Anzahl der Milligramme Kalihydrat, die zur Verseifung des Myricins verbraucht werden. Die Verhältnisszahl, das Verhältniss zwischen Säure- und Aetherzahl, ist eine annähernde Konstante und soll zwischen 3,6—3,8 schwanken.

Hübl führt seine Prüfungsmethode auf folgende Weise aus: 3—4 gr. Wachs werden mit circa 20 ccm. 95% Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt und unter Umschütteln und, wenn notwendig, unter erneutem Erwärmen mit $^1/_2$ normal Kali und Phenolphthalein titriert. Alsdann lässt man circa 20 ccm. der titrierten Kalilauge nachfliessen, erwärmt $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade und titriert mit $^1/_2$ normal Salzsäure zurück. Die Bestimmung der Aetherzahl lässt sich auch nach vorgenommener Neutralisation der freien Säure mit 25 ccm. alkohol. Kalilauge ausführen.

Dies ist, wie schon erwähnt, die zweckmässigste und jetzt allgemein übliche Untersuchungsmethode. Kleine Verbesserungen, die noch verschiedene Chemiker daran vorgenommen haben, beziehen sich fast ausschliesslich auf die Verseifung des Esters.

So lässt Buchner [2]) den Ester während einer Stunde direkt über dem Drahtnetze verseifen, da sonst leicht durch

1) Benedikt Analyse d. Fette- und Wachsarten 628.
2) Chem. Zeit. 1892. 16, 1922.

unvollständige Verseifung zu niedere Werte gefunden werden.

Desgleichen Werder [1])

Röttger [2]) lässt auch die Säurezahl in bekannter Weise mit alkoholischer Kalilauge bestimmen.

Woy [3]) nimmt die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in einem Rundkolben vor, der mit einem Müller'schen Extraktor versehen ist, wodurch der Alkohol im Kolben stets das gleiche Niveau behält. Die Menge der angewandten Substanz beträgt 2 gr. und die Verseifung ist nach $^1/_2$ Stunde über kleiner Flamme beendet.

Henriques [4]) empfiehlt für Bienenwachs ein Verseifungsverfahren auf kaltem Wege.

Hehner's [5]) Methode unterscheidet sich von den vorhergehenden nur dadurch, dass er statt Aethyl Methylalkohol verwendet und seine Resultate nicht in Milligrammen Kalihydrat, sondern in Gewichtsprozenten Cerotinsäure und Myricin angiebt.

Auch Benedikt und Mangold [6]) änderten die Hübl'sche Methode unter Aufrechthaltung ihres Prinzips wenig ab. Sie bestimmten in der üblichen Weise mit circa 5—7 gr. die Säurezahl. Zur Bestimmung der Gesammtsäure benutzten sie sogenanntes „aufgeschlossenes Wachs" welches sie darstellten durch Verseifen des gewöhnlichen Wachses und nachheriges Zersetzen der Seife mit verdünnter Salzsäure. Hierdurch erhielten sie, besonders wenn Verfälschung mit Ceresin vorlag, genauere Resultate.

Weinwurm [7]) schlägt entgegen Benedikt und Mangold ein etwas anderes Verseifungsverfahren vor. Er erhitzt in bekannter Weise auf dem Wasserbade während $^1/_2$ Stunde in einem mit einem Uhrglas bedeckten Kolben, entfernt letzteres dann und verdampft den Alkohol.

1) Chem.-Zeit. 1900. 89, 967.
2) Chem.-Zeit. 1892, 98, 1838.
3) Chem. Centralblatt 1897, 565, nach Zeitsch. f. öffentl. Chem. 3, 15-17
4) Zeitsch. f. angewandte Chem. 1896, 221.
5) Dingler's Journal 251, 168.
6) Benedikt Analys. d. Fette u. Wachsarten 632.
7) Chem-Zeit. 1897, 52, 519.

Bei der von mir zu meinen späteren Untersuchungen benutzten Röttger'schen Methode kam zur Verwendung eine circa $^1/_2$ normal alkohol. Kalilauge, deren Titer jedesmal mit genau eingestellter $^1/_2$ normal Salzsäure bestimmt wird. Als Indikator dient Phenolphthaleinlösung, und die benutzten Normalbüretten sind in $^1/_{20}$ ccm. eingeteilt. Der Gang der Analyse ist folgender:

3—4 gr. Wachs werden in geschmolzenem Zustande in einen Hartglaskolben von circa 250 ccm. Inhalt gebracht und nach Gewichtskonstanz gewogen. Nachdem 20 ccm. neutralisierter 95% Alkohol hinzugefügt sind, wird bis zum Sieden auf dem Wasserbade erhitzt und mit der alkoholischen Kalilauge, wenn nötig, unter erneutem Erwärmen, bis zur Sättigung titriert. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm. Kalilauge wird, wie unten angegeben, die Säurezahl berechnet. Es werden jetzt weitere circa 20 ccm. Kalilauge hinzugefügt und ausserdem einige Körnchen Sand, um während der Verseifung gleichmässiges Sieden zu bewirken. Die Verseifung selbst findet am Rückflusskühler auf dem Drahtnetze statt. Nach $^3/_4$ Stunden wird die noch heisse Lösung mit $^1/_2$ normal Salzsäure übersättigt und der Ueberschuss der Säure mit der Kalilauge zurücktitriert. Letztere Manipulation wiederholt man unter erneutem Erwärmen 3—4 mal. Die zum jedesmaligen Uebersättigen gebrauchten ccm $^1/_2$ normal Salzsäure werden so auf die Kalilauge umgerechnet (siehe Beispiel), dass dann 1 ccm. Salzsäure 1 ccm. der angewandten Kalilauge entspricht. Die hierbei gefundene Anzahl ccm. Salzsäure wird dann von der zugehörigen Zahl ccm. Kalilauge subtrahirt, und man erhält so die Anzahl der zur Verseifung des Esters notwendig gewesenen Kalilauge, deren Titer bekannt ist. Da die hierbei gefundenen 3 resp. 4 Werte nur annähernd constant sind, wird aus ihnen das Mittel genommen und aus diesem die Esterzahl berechnet. Ein hier angeführtes Beispiel soll zum Erläutern dienen.

Beispiel:

Angewandte Menge Wachs 3,4197 gr. 10 ccm. HCl = 9,41 ccm. KOH; dann sind in 1 ccm KOH = 29.81 mgr Kaliumhydroxyd.

Säurezahl.

Verbrauchte ccm KOH = 2,17; dann ist

3,4197 : 2,17 = 29,81 : X.

Säurezahl X = 18,92.

Aetherzahl.

Verbrauchte ccm KOH = 23,37 - 23,69 - 23,84 - 24,14

„ „ HCl = 15,94 - 16,29 - 16,46 - 16,78

Umrechnung der Säure auf die Lauge

15,94 × 0.941 = 15,00 ccm HCl

16,29 × 0,941 = 15,33 „ „

16,46 × 0,941 = 15,49 „ „

16,78 × 0,941 = 15,79 „ „

Zur Verseifung verbrauchte ccm KOH

23,37 — 15,00 = 8,37 ccm KOH

23,69 — 15,33 = 8,36 „ „

23,84 — 15,49 = 8,35 „ „

24,14 — 15,79 = 8,35 „ „

Im Mittel 8,357 ccm KOH.

Die Aetherzahl ist dann:

3,4197 : 8,357 = 29,81 : X

Aetherzahl X = 72,85.

Säurezahl = 18,92;

Aetherzahl = 72,85;

Verseifungszahl = 91,77;

Verhältnisszahl = 3,85.

An der Hand obiger Untersuchungsmethoden haben nun verschiedene Chemiker Bienenwachse untersucht und festgestellt, dass bei reinen Wachsen die Säurezahl, Aetherzahl etc. nur

innerhalb geringer Grenzen schwankt. So liegt nach Benedikt [1]) die Säurezahl meistens zwischen 19 bis 21 und ist am häufigsten 20, die Aetherzahl bei 73-76 und ist am häufigsten 75. Jedoch sind auch bisweilen Wachse mit anormalen Zahlen gefunden worden. So fand Weinwurm [2]) bei unzweifelhaft reinem, gelbem, schlesischem Wachse die Säurezahl 17,8 und die Aetherzahl 74,5; Verhältnisszahl 4,2. Auch fand man häufig gebleichte Wachse mit erheblich erhöhter Säurezahl, bei welchen sich manchmal auch in geringer Menge Stearinsäure nachweisen liess.

Es drängt sich nun die Frage auf: Sind solche Wachse, besonders gebleichte, mit anormalen Zahlen vom Standpunkte des Chemikers aus zu beanstanden oder nicht? Es ist über diese Frage viel gestritten worden.

Buchner [3]), der fragliche Wachse als unverfälscht betrachtet, hat gelegentlich einer Untersuchung von unzweifelhaft reinem, künstlich gebleichtem, natürlich gebleichtem und gelbem Bienenwachse gefunden, dass ersteres sich von den übrigen beiden durch eine bedeutend höhere Säurezahl unterscheidet. Das natürlich gebleichte und das gelbe Wachs hatten circa 19,9, das chemisch gebleichte circa 22,0 Säurezahl. Röttger [4]) hingegen bezweifelt, dass die von Buchner mit erheblich erhöhter Säurezahl gefundenen, chemisch gebleichten Wachse unverfälscht gewesen sind, da nach seinen Erfahrungen chemisch gebleichte Wachse keine erheblich höhere, häufig sogar eine niedrigere Säurezahl aufweisen. Dieselben Erfahrungen sind im Helfenberger Laboratorium gemacht worden [5]). Röttger untersuchte chemisch mit Schwefelsäure gebleichtes Wachs und fand 20,2 Säure, 76.7 Aetherzahl, was gegen die Annahme Buchners spricht.

---

1) Benedikt. Analys. d. Fette u. Wachsart. 629.
2) Chem. Zeit 1897. 52, 519.
3) Chem. Zeit. 1888, 12, 1276.
4) Chem. Zeit. 1889, 13, 1375.
5) Helfenberger Annal. 1888, 48.

Letzterer [1]) findet nun wieder seine früheren Erfahrungen, betreffs Erhöhung der Säurezahl durch die chemische Bleiche, in den Untersuchungen von A. und P. Buisine [2]) bestätigt, indem auch diese Autoren bei gebleichten Wachsen, je nach der Bleiche, verschiedene und höhere Zahlen finden, als solche bisher für reines Wachs angenommen wurden. Buchner macht deshalb darauf aufmerksam, dass weisses Bienenwachs, welches bis zu 23 oder 24 Säurezahl und bis zu 100 Verseifungszahl zeigt, nicht direkt als verfälscht betrachtet werden darf, falls man nicht noch andere Thatsachen dafür anführen kann.

Dasselbe bestätigt Weinwurm [3]), der Wachse mit der Säurezahl 24 und sogar 25 bis 26 als keine Seltenheit bezeichnet.

Ist es nun vielleicht doch möglich, dass durch einzelne chemische Bleichverfahren, zum Beispiel mit stark oxydirenden Mitteln Veränderungen im Bienenwachse vor sich gehen, die eine Erhöhung der Säurezahl über die gewöhnliche Grenze hinaus bedingen, und die vielleicht auch veranlassen, dass zuweilen die Röttger-Fehling'sche Stearinsäureprobe ein positives Resultat giebt?

Diese Frage soll auf Grund eingehender Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ludwig Medicus in nachstehender Darstellung beantwortet werden.

Experimenteller Teil.

Die erste Bedingung, einwandfreie Resultate bei den anzustellenden Untersuchungen zu erlangen, war die, dass mein Ausgangsmaterial die Garantie der absoluten Reinheit besass. Rohwachs unter Garantie der Aechtheit aus renommirten Wachsbleichereien zu beziehen, wie Nafzger, Schwalb und andere es thaten, durfte nach meiner Ansicht nicht genügen, da ja eine Verfälschung schon beim Produzenten stattgefunden haben

1) Chem. Zeit. 1890, 101, 1707.
2) Chem. Zeit. Repert. 1890, 14, 319.
3) Chem. Zeit. 1897, 52, 519.

konnte. Ich musste vielmehr darauf ausgehen, wenn möglich, das Rohwachs selbst aus der Bienenwabe darzustellen. Allein auch dieser Weg führt nicht immer zum Ziel. Seit nämlich durch Pfarrer Dzierzon zu Carlsmarkt in Schlesien Bienenwohnungen mit beweglichen Waben und durch Baron von Berlepsch rechteckige Rähmchen erfunden waren, kam man, um den Bienen Zeit und Material zu ersparen, auf den Gedanken, Kunstwaben herzustellen. Diese werden in den Rähmchen befestigt und so in den Bienenstock zur Ausfüllung mit Honig eingefügt. Solche Kunstwaben, die gewöhnlich Wachskompositionen enthalten, werden, wenn sie unbrauchbar geworden sind, mit den Naturwaben zusammen zu Rohwachs verarbeitet. Selbstredend ist solches Material für meine Zwecke ganz unbrauchbar.

Da nun in meiner Heimat, der Eifel, viel Bienenzucht betrieben wird, und ich mich selbst in früheren Jahren mit der Imkerei befasst hatte, fiel es mir nicht schwer, meiner Aufgabe gerecht zu werden. Ich habe mir nämlich von dort her, wo es in den entlegenen Gebirgsdörfern fast nur die alten Bienenwohnungen, die Strohstülper, gibt und der Gebrauch von Kunstwaben unbekannt ist, von zuverlässigen, mir persönlich bekannten Bienenzüchtern leere Waben in genügender Menge, und zwar nur aus Strohstülpern, beschafft.

Nachdem ich auf diese Weise Rohmaterial, für dessen Unverfälschtheit ich jede Garantie übernehmen konnte, zusammengebracht hatte, begann ich, aus demselben das gelbe Wachs darzustellen. Nach verschiedenen Versuchen schien mir das folgende Verfahren am geeignetsten.

Die mit Wasser aufgekochten Waben wurden noch heiss in einen Pressbeutel gefüllt und mit diesem in eine Differentialpresse gebracht. Um einem vorzeitigen Erkalten des ausfliessenden Wachses vorzubeugen, leitete ich durch eine um den Presscylinder gelegte und an der innern Seite mit Oeffnungen versehene Bleispirale heissen Wasserdampf.

Auf diese Weise ging die Wachsgewinnung glatt von statten, indem das ausgepresste Wachs durch das kondensierte heisse Wasser weggespült wurde. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser wurde es von den noch anhaftenden Verunreinigungen, Blütenstaub etc, befreit. Mit der Ausbeute, sowie mit der Beschaffenheit meines Produktes, konnte ich zufrieden sein. Letzteres hatte eine schöne, gelbrote Farbe, angenehmen, reinen Wachsgeruch und den Schmelzpunkt 62,5°.

Da je nach der Wahl der Bestimmungsmethode der Schmelzpunkt verschieden ausfällt, will ich hier noch erwähnen, dass sämmtliche bei dieser Arbeit ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen nach folgender von Benedikt [1]) angegebenen Methode vorgenommen wurden. Die betreffende Substanz wird in ein beiderseits offenes, circa 2 – 3 mm. weites, dünnwandiges Röhrchen an der einen Seite in geschmolzenem Zustande eingebracht. Da Fette und Wachse nach dem Umschmelzen ihren normalen Schmelzpunkt oft erst nach längerer Zeit wiedererhalten, so lässt man diese mit der Wachssubstanz versehenen Röhrchen mindestens 24 Stunden liegen.

Alsdann bringt man das Röhrchen in bekannter Weise am Thermometer in erwärmtes Wasser und beobachtet als Schmelzpunkt die Temperatur, bei welcher die Substanz durch den Druck des Wassers im Röhrchen in die Höhe getrieben wird.

Mein Plan betreffs Lösung der mir gestellten Aufgabe war folgender:

Zuerst beabsichtigte ich, die Säure- u. Aetherzahl des gelben, alsdann die des chemisch gebleichten Wachses festzustellen und, falls sich Verschiedenheiten zwischen beiden Resultaten ergeben sollten, dieselben näher zu ergründen. Letzteres konnte eventuell dadurch geschehen, dass ich einzelne Bestandteile des gelben Wachses isolierte und diese in gebleichtem und ungebleichtem Zustande untersuchte.

1) Benedikt, Analy. d. Fette und Wachsarten S. 96.

Das von mir angewandte Bleichverfahren beruhte auf der Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Rohwachs und wurde, wie folgt, ausgeführt. Zu einer in einem mit Blei ausgeschlagenem Bottich befindlichen heissen, wässerigen Lösung des Salzes und der Säure wurde das Rohwachs in geschmolzenem Zustande eingebracht und dies Gemisch durch Einleiten von Wasserdampf im Sieden gehalten. Vier Kilogr. Wachs waren so in vier Stunden entfärbt und wurden hierauf so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis sich weder Chrom, noch Schwefelsäure mehr nachweisen liess.

Das Produkt war ein rein weisses, nicht brüchiges, mit dem angenehmen Geruche des weissen Wachses und hatte den Schmelzpunkt 63,5°. Die nach der schon vorher beschriebenen Methode ausgeführten Titrationen gaben für das gelbe Wachs folgende Resultate:

Ungebleichtes Wachs.

Angewandte Substanz in gr.	10 ccm HCl = ? ccm KOH	1 ccm KOH = ? mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Säure- und Aetherzahl	Verseifungs-Zahl	Verhältnisszahl
3,1767	9,02 ccm	31,10 mgr	1,93 ccm 7,267 „	18,89 Säurezahl 71,14 Aetherzahl	90,03	3,76
3,6829	9,02 „	31,10 „	2,21 „ 8,43 „	18,66 Säurezahl 71,14 Aetherzahl	89,80	3,81
3,3538	9,02 „	31,10 „	2,03 „ 7,67 „	18,83 Säurezahl 71,13 Aetherzahl	89,96	3,77
3,8039	8,8 „	31,87 „	2,22 „ 8,51 „	18,60 Säurezahl 71,30 Aetherzahl	89,90	3,83
3,7919	8,8 „	31,87 „	2,25 „ 8,487 „	18,91 Säurezahl 71,33 Aetherzahl	90,24	3,77
3,2128	8,82 „	31,8 „	1,91 „ 7,15 „	18,91 Säurezahl 70,77 Aetherzahl	89,68	3,74
3,2548	8,82 „	31,8 „	1,93 „ 7,333 „	18,86 Säurezahl 71,65 Aetherzahl	90,51	3,80
3,0434	8,85 „	31,695 „	1,83 „ 6,778 „	19,06 Säurezahl 70,59 Aetherzahl	89,65	3,70
3,1813	8,86 „	31,66 „	1,96 „ 7,025 „	18,90 Säurezahl 69,91 Aetherzahl	88,81	3,70
3,2172	9,25 „	30,32 „	2,00 „ 7,47 „	18,85 Säurezahl 70,04 Aetherzahl	88,89	3,72
Im Mittel also:				18,85 Säurezahl, 89,75 Verseifungszahl; 70,90 Aetherzahl, 3,76 Verhältnisszahl.		

Die gefundenen Zahlen sind im Allgemeinen normal, wenn auch etwas niedrig.

Die gleiche Untersuchung des gebleichten Wachses zeigte wesentlich andere Werte.

Gebleichtes Wachs.

Angewandte Substanz in gr.	10 ccm HCl = ? ccm KOH	1 cm KOH = ? mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Säure- und Aether-Zahl	Verseifungszahl	Verhältnisszahl
3,6837	8,811 ccm	31,835mgr	2,88 ccm 8,212 „	24,89 Säurezahl 70,97 Aetherzahl	95,86	2,85
3,946	8,811 „	31,835 „	3,07 „ 8,77 „	24,77 Säurezahl 70,75 Aetherzahl	95,52	2,86
3,4681	8,82 „	31,80 „	2,70 „ 7,82 „	24,76 Säurezahl 71,71 Aetherzahl	96,47	2,90
3,1346	8,82 „	31,80 „	2,44 „ 7,095 „	24,75 Säurezahl 71,98 Aetherzahl	96,73	2,91
3,000	10,045 „	27,92 „	2,65 „ 7,60 „	24,66 Säurezahl 70,73 Aetherzahl	95,39	2,87
3,3692	10,045 „	27,92 „	3,01 „ 8,65 „	24,94 Säurezahl 71,68 Aetherzahl	96,62	2,87
3,6706	10,10 „	27,77 „	3,28 „ 9,23 „	24,82 Säurezahl 70,51 Aetherzahl	95,33	2,84
4,2967	10,10 „	27,77 „	3,86 „ 10,77 „	24,95 Säurezahl 69,61 Aetherzahl	94,56	2,79
3,4398	10,13 „	27,69 „	3,06 „ 8,81 „	24,63 Säurezahl 70,92 Aetherzahl	95,55	2,88
3,4153	10,13 „	27,69 „	3,05 „ 8,68 „	24,73 Säurezahl 70,73 Aetherzahl	95,10	2,85

Im Mittel also: { 24,79 Säurezahl, 95,71 Verseifungszahl. 70,92 Aetherzahl, 2,86 Verhältnisszahl.

Die Säurezahl war von 18,85 auf 24,79 gestiegen, hatte also eine erhebliche Aenderung erfahren. Da jedoch die Aetherzahl dieselbe geblieben, so lag die Annahme nahe, dass die Veränderung infolge Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure nur an der im gelben Wachse vorhandenen freien Säure stattgefunden hatte.

Meine Annahme wurde, wie wir in folgendem sehen werden, bestätigt.

Obige Thatsache nun veranlasste mich nach der Brodie'schen Methode [1]) eine Trennung der Hauptbestandteile des gelben Wachses vorzunehmen. Zwei kg. Wachs kochte ich in einem Rundkolben am Rückflusskühler mit der nöthigen Menge 95% Alkohols. Letzterer wurde nach einiger Zeit heiss von dem sich nicht lösenden Teile abgegossen und nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen Säure durch Abpressen getrennt. Diese Operation wiederholte ich so lange, bis eine Probe des heissen Alkohols mit alkoh. Bleiacetatlösung keinen Niederschlag mehr gab, bis also keine freie Säure mehr vorhanden war.

Das so erhaltene Produkt unterwarf ich, um es nach Möglichkeit von dem noch verunreinigenden Myricin zu befreien, nochmals derselben Prozedur. Da der von der auskrystallisirten freien Säure abgepresste Alkohol gelblich gefärbt war, wurde er durch Destillation wiedergewonnen. Als Rückstand blieb hierbei eine dunkelbraune, schmierige Masse mit intensivem Wachsgeruch. Es waren dies die von Brodie und Nafzger im Bienenwachse nachgewiesenen Oelsäuren. Sie wurden zu späteren Untersuchungen aufgehoben.

Das oben erhaltene Fettsäuregemisch stellte in filtriertem Zustande eine schmutzig weisse, geruchlose, spröde Masse dar mit dem Schmelzpunkte 68°. Einen Teil behandelte ich nach bekanntem Verfahren mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Es veränderte seine Konsistenz und sein Aussehen hierdurch

1) Lieb. Annalen 67, 186.

nicht wesentlich, jedoch war der Schmelzpunkt auf 69,6° gestiegen. Die Titrationen beider Säuren gaben folgende Resultate:

	Angewandte Substanz in gr	10 HCl = ? ccm KOH	1 ccm KOH = mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Säurezahl
		Ungebleichte, rohe Cerotinsäure.			
1	3,9322	10,16	27,608	7,361	51,68
2	3,1842	10,13	27,69	5,93	51,57
3	3,1953	10,13	27,69	5,92	51,30
4	3,1105	10,144	27,65	5,783	51,40
5	3,0637	10,144	27,65	5,698	51,42
		Im Mittel: 51,47			
		Gebleichte, rohe Cerotinsäure.			
1	3,4370	10,15	27,635	7,318	58,84
2	3,5262	10,15	27,635	7,53	59,01
3	3,0336	10,14	27,663	6,46	58,91
4	3,3165	10,145	27,65	7,03	58,61
5	3,4058	10,145	27,65	7,253	58,89
		Im Mittel: 58,83			

Wir sehen daraus, dass, wie zu erwarten war, die freie Säure durch die Einwirkung von chromsauren Kali und Schwefelsäure eine bedeutende Aenderung erfahren hatte.

Welcher Art konnte nun diese Veränderung sein? Dies zu erfahren, wäre ein leichtes gewesen, wenn ich mit einem einheitlichen Körper gearbeitet hätte. Da aber meine Substanz, wie wir wissen, ausser Cerotinsäure und geringen Mengen Myricin auch noch Säuren von höherem und niederem Schmelzpunkte enthielt, und eine vollständige Trennung der letzteren bis jetzt nicht durchgeführt werden konnte, so war die Entscheidung obiger Frage nicht einfach. Man könnte nun einwenden, dass doch wenigstens die gänzliche Beseitigung des Myricins bei exakter Arbeit hätte erfolgen müssen. Dies konnte leicht dadurch bewerkstelligt werden, dass ich die Bleisalze des Säuregemisches fällte und diese nach der Brodieschen Methode bis zur Beseitigung des Myricins mit heissem Alkohol und Aether auswusch.

Aber hiergegen ist zweierlei zu bemerken:

Erstens hat, wie wir bei der Feststellung der Säure- und Aetherzahl gesehen haben, das Myricin beim Bleichprozess augenscheinlich keine Aenderung erfahren; es ist also dessen vollständige Beseitigung nicht unbedingt erforderlich.

Zweitens, was die Hauptsache ist, sind nicht alle Bleisalze der normalen Fettsäuren, namentlich die von kleinerem Molekulargewichte, in heissem Alkohol oder Aether vollständig unlöslich. Hierdurch liegt die Gefahr nahe, dass beim Auswaschen auch ausser dem Myricin noch Säuren beseitigt werden und vielleicht gerade solche, die durch den Bleichprozess Veränderungen erleiden. Wie sehr meine Vermutung berechtigt war, werden wir noch in folgendem sehen.

Zuerst suchte ich durch Elementaranalyse eine Durchschnittsformel für meine Substanz festzustellen, um an der Hand der erhaltenen Resultate weitere Schlüsse ziehen zu können.

Die Verbrennungsanalyse beider Säuren ergab:

Elementar-Analysen

der rohen, **freien** Säure.

I.	0,1729 gr Substanz 0,5043 „ CO_2 0,2046 „ H_2O	79,55% C = 13,15% H 7,30% O	Formel $C_{28}\ H_{56}\ O_2$ od. $C_{29}\ H_{58}\ O_2$
II.	0,2235 gr Substanz 0,6509 „ CO_2 0,2658 „ H_2O	79,43% C. = 13,21% H 7,36% O	Formel $C_{28}\ H_{56}\ O_2$ od. $C_{29}\ H_{58}\ O_2$

der rohen, **gebleichten** Säure.

I.	0,1762 gr Substanz 0,5102 „ CO_2 0,2044 „ H_2O	78,96% C = 12,89% H 8,15% O	Formel $C_{25}\ H_{50}\ O_2$
II.	0,1508 gr Substanz 0,4349 „ CO_2 0,1758 „ H_2O	78,65% C = 12,95% H 8,40% O	Formel $C_{24}\ H_{48}\ O_2$ od. $C_{25}\ H_{50}\ O_2$

Wie ich schon vermuthet hatte, war der Sauerstoffgehalt durch die Oxydationsmittel erheblich gestiegen. Ob dies nun dadurch geschehen, dass 1 Säuremolekül durch Spaltung in 2 Säuremoleküle übergegangen war, oder, ob sich etwa aus Monocarbonsäuren Dicarbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl gebildet hatten, liess sich hierdurch nicht entscheiden. Reindarstellung von Salzen und Bestimmung des Molekulargewichtes durch Analyse derselben konnte mir, wie aus obigem ersichtlich, wegen unüberwindlicher technischer Schwierigkeiten zu keinem Resultate verhelfen, weshalb ich zu der viel einfacheren und doch genügend genauen Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung resp. Siedepunkterhöhung griff.

Eine Bestimmung mit der rohen ungebleichten Säure würde mir dann das Durchschnitt-Molekulargewicht derselben zeigen und musste, falls beim Bleichen teilweise Molekülspaltung eingetreten war, das Molekulargewicht sinken, andernfalls musste durch die Bildung von mehrbasischen Säuren das Molekulargewicht steigen. Da die Gefrierpunktmethode die einfachere ist, untersuchte ich die Substanz auf ihre Löslichkeit in der Kälte und kam zu dem Resultate, dass sie in solchen Lösungsmitteln, die zur Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden konnten, gar nicht, oder doch nur in unzureichendem Masse löslich war. Die Siedepunktmethode zeigte bessere Aussichten.

Die Substanz war in der Hitze löslich in Nitrobenzol, Alkohol, Chloroform und Benzol. Bei Versuchen mit Nitrobenzol zeigten sich wegen des hohen Siedepunktes (210^0) technische Schwierigkeiten. Beim Alkohol war es die Hygroskopicität, beim Chloroform die fast stets vorhandene Verunreinigung mit Alkohol, durch welche viele und grosse Ungenauigkeiten und Differenzen veranlasst wurden.

Benzol und zwar thiophenfreies eignete sich am besten. Da ich es, wie anzunehmen war und auch einige Versuche bestätigten, mit einem hohen Durchschnitts-Molekulargewicht

zu thun hatte, so musste ich, um auch angemessen grosse Temperaturdifferenzen zu erhalten, pro dosi mindestens 0,5 gr. Substanz anwenden.

Durch Hinzufügen von je drei Pastillen bei jeder Bestimmung erhielt ich für die ungebleichte Säure im Durchschnitt bei der: 1.) 633.1; bei der 2.) 639.8.

Für die gebleichte bei der: 1.) 599.1; bei der 2.) 589.1.

Im Mittel für die ungebleichte Substanz 636,5

„ „ „ „ gebleichte „ 594,1.

Es ergab sich also, dass durch den Oxydationsprozess eine Verkleinerung des Moleküls bewirkt worden war, was auf eine Spaltung des Säuremoleküls und nicht auf Bildung von mehrbasischen Säuren mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome schliessen lies. Die Verschiedenheit des durch die Siedepunktmethode bestimmten Durchschnitts-Molekulargewichts mit dem durch die Elementaranalyse berechneten, ist wohl grösstenteils dem noch vorhandenen Myricin (Palmitinsäure-Myricylester, $C_{15}\ H_{31}\ COOC_{30}\ H_{61}$) zuzuschreiben.

Trotzdem obige Resultate keinen Zweifel über die Art der Veränderung der freien Säuren durch den Bleichprozess aufkommen liessen, so beschloss ich doch, noch die Bleisalze der möglichst gereinigten, gebleichten und ungebleichten Substanz mit einander zu vergleichen, um aus dem Ergebniss vielleicht eine Bestätigung der früheren Thatsachen zu erhalten. Ich stellte deshalb aus dem noch übrig gebliebenen Teile meiner ungebleichten Säure nach dem Brodie'schen Verfahren [1]) das Bleisalz dar. Die noch durch wenig Myricin verunreinigte Säure wurde in heissem Alkohol gelöst und mit heisser alkoholischer Bleiacetatlösung das Bleisalz der freien Säure gefällt. Die geringen Mengen Myricin blieben in heissem Alkohol gelöst. Selbige trennte ich von dem Niederschlage durch Abfiltriern im Dampftrichter. Nachdem der Niederschlag noch etwa 12 mal mit 96% Alkohol ausgekocht war, und das

1) Liebigs Annal. 67, 181.

Filtrat beim Erkalten kaum mehr eine Opalescenz zeigte, wurde 3 mal mit Aether ausgekocht und wie oben abfiltriert. Bei der letzten Operation zeigte der abfliessende Aether nach dem Verdampfen keinen Rückstand mehr. Der Niederschlag war von feinkörniger, jedoch nicht krystallinischer Struktur. Da das Bleisalz wohl vorzugsweise aus dem der Cerotinsäure bestand, und dieses sich aus heissem Benzol in Nadeln abscheiden soll, so versuchte ich, um gleichzeitig nochmals eine Reinigung durchzuführen, es zweimal aus Benzol umzukrystallisieren.

Beidemal jedoch schied es sich beim Erkalten des Benzols gallertartig aus und zeigte auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Struktur. Es kann dies wohl nur dem Umstande zuzuschreiben sein, dass ich es nicht mit einer einheitlichen Substanz zu thun hatte, sondern dass der vorliegende Körper ein Gemisch sämmtlicher in Alkohol, Aether und Benzol unlöslicher Bleisalze der im Wachs vorhandenen freien Säuren war.

Auf gleiche, obenbeschriebene Weise stellte ich das Bleisalzgemisch der mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelten Substanz dar. Dasselbe besass gleiches Aussehen und gleiche Eigenschaften wie das der ungebleichten Substanz. Wäre es mir nun möglich gewesen, aus beiden Salzgemischen sämmtliche Bleisalze rein darzustellen, so hätte ich durch Analyse derselben wohl sicher zu ganz einwandfreien Resultaten gelangen müssen. Diese Reindarstellung ist aber bis jetzt weder Brodie noch andern Chemikern vollkommen gelungen, und so musste ich mich, besonders, weil mir nur mehr wenig Material zur Verfügung stand, darauf beschränken, beide Salzgemische mit einander zu vergleichen.

Je zwei Bleibestimmungen und Elementaranalysen gaben folgende Werte:

Elementar-Analysen

nebst Pb = Bestimmung der Pb = Salze der ungebleichten Säure.

I. Verbrennung.		Pb = Best.	62,88% C.
0,252 gr Subst.	62,88% C	0,162 Subst.	10,02% H.
0,5811 „ CO_2	= 10,02% H	0,0442 $PbSO_4$	8,56% O
0,2274 „ H_2O	8,56% O	18,54% Pb	18,54% Pb
II. Verbrennung.		Pb = Best	62,66% C
0,1952 Subst.	62,66% C	0,1779 Subst.	10,10% H
0,4485 CO_2	= 10,10% H	0,0493 $PbSO_4$	8,58% O
0,1774 H_2O	8,58% O	18,66% Pb	18,66% Pb

der Pb-Salze der gebleichten Säure.

I. Verbrennung.		Pb = Best.	62,62% C
0.2085 gr Subst.	62,62% C	0,1651 Subst.	10,20% H
0,4787 „ CO_2	10,20% H	0,0443 $PbSO_4$	8,92% O
0,1912 „ H_2O	8,92% O	18,32% Pb	18,32% Pb
II. Verbrennung.			26,67% C
0,2298 Subst.	62,67% C	0,1479 Subst.	10,07% H
0,5281 CO_2	= 10,07% H	0,0397 $PbSO_4$	8,92% O
0,2083 H_2O	8,92% O	18,34% Pb	18,34% Pb

Es zeigen also die Analysen der Bleisalze der gebleichten, sowie der ungebleichten Substanz sozusagen gleiche Resultate, was nur darauf zuzückgeführt werden kann, dass die der Spaltung unterworfenen, resp. die schon gespaltenen Säure-Moleküle beider Bleisalze wegen ihrer nicht vollkommenen Unlöslichkeit beim Reinigungsverfahren weggewaschen wurden.

Diese Thatsache bestätigt meine schon früher ausgesprochene Vermutung, dass die vollständige Beseitigung des Myricins aus dem Säuregemisch durch Fällen der Bleisalze, Auswaschen derselben mit Alkohol und Aether nicht angebracht ist.

Wie ich schon vorher angegeben habe, blieb nach dem Auskochen des Wachses mit Alkohol und Erkalten in letzterem eine braune Substanz gelöst, die durch Abdestillieren des

Alkohols gewonnen wurde. Da dieselbe noch sehr durch die in kaltem Alkohol wenig löslichen Säuren verunreinigt war, wurde sie in heissem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mittelst der Saugpumpe von dem wieder ausgeschiedenen Teile getrennt. Durch Abdestillieren des Alkohols erhielt ich die Substanz für meine ferneren Zwecke in genügender Reinheit. Sie stellte jetzt eine braunschwarze, bei Zimmertemperatur fast dickflüssige Masse mit intensivem, charakteristischem Wachsgeruch dar, die, wie schon Brodie und Nafzger angeben, wegen der Löslichkeit der Bleisalze in Aether aus einem Gemische von Oelsäuren besteht. Sie wurde im Dampftrichter filtriert und dann bis zur völligen Vertreibung der Feuchtigkeit längere Zeit auf circa 80° erhitzt.

Hierbei, sowie schon vor dem Filtrieren beim Abdampfen des Alkohols, machte ich die Bemerkung, dass die Substanz zur Harzbildung neigte. Durch Titration die Säurezahl festzustellen, scheiterte an der Unmöglichkeit, wegen der Braunfärbung den Farbenumschlag zu erkennen. Ich beschränkte mich deshalb auf die Elementaranalyse. Bei zwei Analysen der vollständig trockenen Substanz erhielt ich folgende Resultate:

Analyse der rohen, ungebleichten Oelsäure.

I.	0,1735 Subst.	76,85% C	annähernde Formel
	0,4889 CO_2	= 11,84% H	$C_{18} H_{34} O_2$
	0,1849 H_2O	11,31% O	
II.	0,1793 Subst.	76,99% C	annähernde Formel
	0,5062 CO_2	= 11,91% H	$C_{18} H_{34} O_2$
	0,1923 H_2O	11,10% O	

Aus der Analyse resp. aus der daraus berechneten Durchschnittsformel geht deutlich hervor, dass wir es mit

einer Oelsäure oder einem Gemisch von Oelsäuren zu thun haben. Da Brodie und Nafzger annehmen, dass diese Substanz dem gelben Wachse seine eigenartige Konsistenz, seinen charakteristischen Geruch und seine gelbrote Farbe verleiht, und da beide Letzteren durch die Bleiche verloren gehen, so ist wohl zu erwarten, dass durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auch dieses Oelsäuregemisch Veränderungen erleidet.

Ich versuchte deshalb, einen Teil fraglicher Substanz in demselben Verhältnisse und auf die gleiche Weise, wie früher geschehen, zu bleichen.

Der Bleichprozess jedoch ging nicht glatt von statten. Es machte sich zuerst, wie in frühern Fällen, ein starkes Aufschäumen, dann Grünfärbung und zuletzt weisslich grüne Färbung bemerkbar; jedoch erhielt die Masse, sobald die Dampfeinleitung sistiert wurde und Luftzutritt stattfand, die ursprüngliche Braunfärbung wieder. Den charakteristischen Rohwachsgeruch hatte sie ganz verloren.

Das so erhaltene Produkt war eine schaumige, vom Wasser sich nur unvollständig trennende Masse, die ich auf die übliche Weise durch Auswaschen mit Wasser vom Chrom und von der Schwefelsäure zu reinigen versuchte.

Während in frühern Fällen Chrom und Schwefelsäure schon durch zweimaliges Auswaschen vollständig beseitigt wurden, waren diese Verunreinigungen hier selbst noch nach 10 maligem Aufkochen mit Wasser vorhanden.

Letzterer Umstand veranlasste mich, die Beseitigung der Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Aether zu bewerkstelligen. Die Substanz wurde in Aether gelöst, mit Wasser im Scheidetrichter geschüttelt und nach dem Absetzen von der wässerigen Schicht getrennt. Nach 5 maligem Ausschütteln waren weder Chrom noch Schwefelsäure mehr nachzuweisen. Die ätherische Lösung wurde eingedampft, mit Chlorcalcium entwässert und mittelst Dampftrichters filtriert.

Sie hatte so ganz das Aussehn und die Eigenschaften der ungebleichten Substanz, nur fehlte ihr der typische Rohwachsgeruch vollständig.

Auch von ihr wurden zwei Verbrennungsanalysen gemacht, die folgendes Ergebniss hatten:

Analyse der rohen, gebleichten Oelsäure.

I.	0,1571 Subst.	77,08% C	annähernde Formel
	0,4440 CO_2	= 11,99% H	$C_{18} H_{34} O_2$
	0,1695 H_2O	10,93% O	
II.	0,171 Subst.	76,99% C	annähernde Formel
	0,4827 CO_2	= 11,96% H	$C_{18} H_{34} O_2$
	0,1840 H_2O	11,05% O	

Beim Vergleich der Resultate der Analysen der gebleichten und ungebleichten Oelsäuren finden wir, dass eine dauernde chemische Veränderung durch die Einwirkung von Chromsäure und Schwefelsäure wohl nicht stattgefunden hat, da augenscheinlich die Einwirkung der Luft die zuerst an dem Säuregemisch oder an einem etwa vorhandenen Farbstoffe eingetretenen Veränderung wieder rückgängig machte. Andererseits sind wir wiederum zur Annahme gezwungen, dass beim Bleichen des gelben Wachses die einmal eingetretene Veränderung dadurch bestehen bleibt, dass der Luftzutritt zu dem in Frage stehenden Körper durch die andern Bestandteile des Wachses verhindert wird.

Sei dem nun wie ihm wolle, jedenfalls übt eine etwaige Veränderung der Oelsäuren durch den Bleichprozess auf die Verschiebung der Säurezahl des Wachses keinen allzugrossen Einfluss aus, da der Prozentgehalt des Wachses an freien Oelsäuren ein recht geringer ist. Den charakteristischen Geruch des ungebleichten Säuregemisches glaube ich nicht den Oelsäuren selbst zuschreiben zu müssen, vielmehr einem noch unbekannten Körper, der durch das Oxydationsverfahren zerstört oder verflüchtigt wird.

Wenn wir die Esterzahlen des ungebleichten und gebleichten Bienenwachses mit einander vergleichen, so sehen wir, dass, von der Entfärbung abgesehn, wohl kaum eine Aenderung des Myricins durch den Bleichprozess stattgefunden haben kann. Um jedoch für diese Vermutungen Gewissheit zu erlangen, entschloss ich mich, auch den durch Auskochen mit Alkohol von den freien Säuren gänzlich befreiten Ester für sich in gebleichtem und ungebleichtem Zustande zu untersuchen. Das ungebleichte Myricin hatte den Schmelzpunkt 64,5°, eine gelbliche Farbe und war von krystallinischer, nicht spröder Beschaffenheit.

Die Hälfte des mir zur Verfügung stehenden Materials unterwarf ich dem bekannten Bleichverfahren. Es änderte hierdurch seine Konsistenz, sowie den Schmelzpunkt nicht; nur war die Farbe ins rein weisse übergegangen. Es war mir schon bei der Bestimmung der Esterzahl des ungebleichten, besonders aber des gebleichten Wachses aufgefallen, dass die Resultate trotz exakten Arbeitens bei einzelnen Analysen differierten, und zwar so, dass die Differenz kaum mehr in den erlaubten Grenzen lag.

Bei Bestimmung der Aetherzahl des ungebleichten und gebleichten Myricins jedoch wurden die Differenzen, wie wir aus folgenden Tabellen sehen, so gross, dass ich sie unmöglich gelten lassen konnte.

Ungebleichtes Myricin.

	Angewandte Substanz in gr.	10 ccm HCl = ? ccm KOH	1 ccm KOH = mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Aetherzahl
1	3,097	10,145	27,65	10,123	90,38
2	3,8503	10,145	27,65	12,10	86,90
3	3,7079	10,15	27,635	11,78	87,80
4	3,894	10,15	27,635	12,655	89,81
5	3,4317	10,145	27,65	11,00	88,63
6	3,5182	10,12	27,717	11,55	91,00

Letztere Analyse, bei der ich die Substanz doppelt so lange der Verseifung unterwarf, zeigte die höchste Aetherzahl, es war jedoch gleichzeitig etwas Dunkelfärbung eingetreten, was auf eine Zersetzung hindeutete.

Gebleichtes Myricin.

	Angewandte Substanz in gr.	10 ccm HCl = ? ccm KO	1 ccm KOH = ? mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Aetherzahl
1	3,2389	10,09	27,80	10,42	89,28
2	3,2811	10,09	27,80	10,365	87,82
3	3,4772	10,09	27,80	11,025	88,15
4	3,1267	10,09	27,80	10,17	90,42
5	3,5241	10,09	27,80	11,22	88,51

Ich suchte nun den Grund dieser Verschiedenheiten zu ermitteln. Geringe Ablesefehler an der Bürette z. B. von $^1/_{10}$ ccm, machen schon bei der Aetherzahl fast 1 in der Einerstelle aus. Doch konnte dies nicht als Fehlerquelle für obige Differenzen angenommen werden. Es kam mir der Gedanke, dass vielleicht Zersetzung der alkoholischen Kalilauge beim längeren Kochen am Rückflusskühler durch den Luftzutritt eintreten könnte, oder, dass der zugesetzte Sand durch die Kalilauge angegriffen würde. Um mir hierüber Klarheit zu verschaffen, nahm ich dieselbe Prozedur ohne Zusatz von Myricin vor und titrierte nach $^3/_4$ Stunden die zugefügte Kalilauge mit Salzsäure zurück. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass alle vorher zugefügte Kalilauge noch unzersetzt vorhanden war. Die Fehlerquelle wurde also nicht durch Zersetzung der alkoholischen Kalilauge bedingt. Sollte sie vielleicht am Myricin selbst zu suchen sein? Schon Brodie [1]) hält das Myricin für keinen einheitlichen Körper. Er bestimmte den Schmelzpunkt 64 °. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether erhöhte er denselben auf 71,5 °. Vielleicht zeigte dies gereinigte Myricin die Differenzen in der Esterzahl nicht.

[1]) Lieb. Annal. 71, 161.

Es lohnte sich jedenfalls in dieser Richtung einen Versuch zu machen. Ungefähr 30 gr. ungebleichtes Myricin krystallisierte ich nach Brodie bis zum konstanten Schmelzpunkte 71,5° aus Aether um. Die so erhaltene Substanz wurde getrocknet und mittelst Dampftrichters filtriert.

Leider reichte sie nur zu drei Analysen mit folgenden Zahlen:

Durch Umkrystallisiren gereinigtes, ungebleichtes Myricin.

	Angewandte Substanz in gr.	10 ccm HCl = ? ccm KOH	1 ccm KOH = mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Aetherzahl
1	2,8122	10,13	27,69	9,145	90,04
2	3,3197	10,13	27,69	10,685	89,12
3	3,1777	10,13	27,69	10,185	88,75

Im Mittel: 89,30.

Die grösste Differenz zwischen ihnen war also 1,29. Wenngleich ich dieses Resultat kein glänzendes nennen kann, so liegt doch die Differenz in oder wenigstens sehr nahe der Fehlergrenze. Man dürfte demgemäss annehmen, dass die ungenauen Resultate lediglich den Verunreinigungen des Myricins zuzuschreiben seien.

Eine um diese Zeit in der Litteratur erschienene Abhandlung über Untersuchung des Bienenwachses sollte mich eines besseren belehren.

K. Dieterich [1]) und besonders Buchner [2]) heben hervor, dass die erste Fehlerquelle bei Feststellung der Aetherzahl in einer unvollständigen Verseifung liegt, sei es durch Anwendung von zu wenig Kalilauge oder durch ungenügende Verseifungsdauer; ein zweiter Fehler könne gemacht werden durch einen zu hohen Wassergehalt des Alkohols oder der Kalilösung.

1) Pharmaz. Zeit. 1900, 92, 888.
2) Chem. Zeit. 1901, 3. 22.

Auch ich hatte gegen Obiges verstosssen, und zwar: Erstens, weil ich meine alkoholische Lauge nicht, wie Buchner angibt, mit absolut. Alkohol dargestellt hatte, und zweitens, was wohl die Hauptsache ist, weil ich, um Ablesefehler an der Bürette zu vermeiden, zur Verseifung nur soviel Lauge zusetzte, dass circa 7—9 ccm zurücktitriert werden mussten.

K. Dieterich stellt nun fest, dass es zur Verseifung des Wachses unbedingt notwendig ist, ausser der zur eigentlichen Hydrolyse notwendigen Menge Kalilauge noch einen reichlich bemessenen Ueberschuss hinzuzufügen.

Derselbe verwendet bei 3 gr. Wachs 20 ccm circa $^1/_2$ norm. alkoholischer Kalilauge und verseift $^1/_2$ Stunde über freiem Feuer.

Buchner sogar lässt, wie schon oben erwähnt, die Kalilauge mit absolut. Alkohol darstellen und verseift mit circa 35 ccm Lauge 1 Stunde lang auf dem Drahtnetze. Nach Kenntnissnahme dieser Thatsachen war es vorauszusehn, dass die Differenzen bei Bestimmung meiner Aetherzahl auch auf obige Fehlerquellen zurückzuführen waren. Ich machte deshalb nochmals Versuche mit diesem abgeänderten Verfahren, indem ich mit absolut. Alkohol dargestellte Kalilauge benutzte und von dieser zur Verseifung soviel zusetzte, dass circa $^2/_3$ derselben nachher zurücktitriert wurden.

Ausserdem erhitzte ich auf dem Drahtnetze während einer Stunde. Die Resultate, die ich jetzt erhielt, waren einwandfrei und die Differenzen lagen, wie wir sehen, vollkommen in den zulässigen Grenzen.

I. ungebleichtes Myricin.

	Angewandte Substanz in gr.	10 ccm HCl = ? ccm KOH	1 ccm KOH = ? mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Aetherzahl
1	3,3274	9,75	28,77	10,72	92,69
2	3,6569	9,3	30,16	11,196	92,34
3	3,446	9,3	30,16	10,622	92,97

Im Mittel: 92,67.

II. gebleichtes Myricin.

1	3,2258	9,3	30,16	9,932	92,87
2	3,248	9,3	30,16	10,03	93,14
3	3,5738	9,3	30,16	11,051	93,25

Im Mittel: 93,08.

Betrachten wir die Werte beider Ester, so finden wir, dass die Aetherzahl nicht ganz dieselbe geblieben ist. Die scheinbar beim Bleichprozess eingetretene Erhöhung ist jedoch so gering, dass wir sie anstandslos in die erlaubte Fehlergrenze verweisen können, zumal ein vorher ausgeführter Versuch die Abwesenheit von freier Säure im gebleichten Myricin feststellte.

Obige günstige Zahlen bei der Esterbestimmung veranlassten mich nun, auch beim gebleichten und ungebleichten Wachse die gleichen Untersuchungen nochmals vorzunehmen.

Wie aus beiden untenstehenden Tabellen ersichtlich, ist eine höhere Aetherzahl als bei den früheren Analysen gefunden worden, was wiederum beweist, dass mangels vollständiger Verseifung bei den ersten Titrationen zu niedrige Werte gefunden werden mussten. Die Durchschnittsätherzahlen des gebleichten und ungebleichten Wachses aber stimmen, entgegen denen des Myricins, ganz überein.

Nach abgeändertem Verfahren verseift:

a) ungebleichtes Wachs.

Angewandte Substanz in gr.	10 ccm HCl = ? ccm KOH	1 ccm KOH = ? mgr KOH	Verbrauchte ccm KOH	Säure- und Aetherzahl	Verseifungszahl	Verhältnisszahl
3,4197	9,41	29,81	2,17 8,357	18,92 Säurezahl 72,95 Aetherzahl	91,87	3,86
3,5328	9,50	29,53	2,25 8,666	18,82 Säurezahl 72,44 Aetherzahl	91,26	3,85
3,6216	9,50	29,53	2,32 8,93	18,91 Säurezahl 72,82 Aetherzahl	91,73	3,85

Im Mittel also: { 18,88 Säurezahl, 91,62 Verseifungszahl.
72,74 Aetherzahl, 3,85 Verhältnisszahl.

b) gebleichtes Wachs.

3,7250	9,73	28,83	3,19 9,43	24,69 Säurezahl 72,98 Aetherzahl	97,67	2,96
3,2251	9,73	28,83	2,77 8,147	24,76 Säurezahl 72,83 Aetherzahl	97,59	2,94
4,0320	,759	28,77	3,46 10,17	24,69 Säurezahl 72,57 Aetherzahl	97,26	2,94

Im Mittel also: { 24,71 Säurezahl, 97,50 Verseifungszahl
72,79 Aetherzahl, 2,95 Verhältnisszahl.

Ich kann nicht umhin an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass die in der neuen Auflage des Deutschen Arzneibuches (Pharmacop. Germ. ed. IV.) angegebene Vorschrift zur Bestimmung der Aetherzahl im Bienenwachse jeglicher Zuverlässigkeit entbehrt. Denn bei halbstündigem Verseifen von 5 gr. Wachs mit nur 20 ccm. $^1/_2$ normal alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade können, wie wir aus dem

Vorstehenden gesehen haben, unmöglich richtige Resultate erzielt werden.

Treten wir nun zum letzten Teile unserer Aufgabe, zur Prüfung des gebleichten Wachses auf Stearinsäure. Wir haben gesehen, dass das Rohwachs durch den Bleichprozess eine erhebliche Veränderung erfahren hat, und können die Möglichkeit deshalb nicht ausser Betracht lassen, dass sich durch starke Oxydationsmittel, wie chromsaures Kali und Schwefelsäure, Stearinsäure resp. solche Säuren gebildet haben, die eine gleiche Reaktion zeigen. Ein Versuch mit der Fehling-Röttger'schen Stearinsäureprobe [1]) sollte mir darüber Auskunft geben. Zur Kontrolle machte ich gleichzeitig einen Versuch mit dem gelben Wachse. Circa 1 gr. Substanz wurde einige Minuten mit 10 ccm 80% Alkohol gekocht, 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehn gelassen, dann nach dem Abfiltrieren mit viel Wasser versetzt und kräftig umgeschüttelt.

Es entstand innerhalb einer Stunde keine flockige Ausscheidung (Stearinsäurereaktion), sondern nur eine Opalescenz. Erst nach 3 –4 Stunden zeigten sich bei beiden Proben starke Ausscheidungen, was jedoch nicht mehr als Stearinsäurenachweis angesehen werden darf. Es ist also bewiesen, dass Stearinsäure oder ähnliche Säuren durch die chemische Bleiche trotz der starken Oxydationsmittel nicht entstanden sind.

Fassen wir zum Schlusse die bei unserer Arbeit erhaltenen wichtigsten Thatsachen zusammen. Unser unzweifelhaft reines Rohwachs besass den Schmelzpunkt 62,5°. Durch den Bleichprozess stieg derselbe auf 63,5°. Bei dem ungebleichten bezw. gebleichten Wachse war die

Säurezahl	18,88	bezw.	24,71,
Aetherzahl	72,74	„	72,79,
Verseifungszahl	91,62	„	97,50,
Verhältnisszahl	3,85	„	2,95.

1) Benedikt Analyse der Fette u. Wachsarten S. 641.

Hierdurch ist festgestellt, dass chemisch gebleichte Wachse mit einer Säurezahl von 24,71 und einer Verhältnisszahl von 2,95, falls keine anderen Thatsachen vorliegen, nicht als verfälscht beanstandet werden dürfen.

Bei dem Gemische der freien Säuren ist der Schmelzpunkt durch den Bleichprozess von 68°, auf 69,6°, die Säurezahl von 51,47 auf 58,83 gestiegen. Eine durch Elementaranalyse aufgestellte Durchschnittsformel ergab für die ungebleichte Substanz C_{28} H_{56} O_2 oder C_{29} H_{58} O_2, für die gebleichte C_{24} H_{48} O_2 oder C_{25} H_{50} O_2. Aus den Schmelzpunktbestimmungen, sowie den Analysen, geht hervor, dass eine Veränderung der Säuren durch die Oxydationsmittel bewirkt worden ist, und zwar dadurch, dass wahrscheinlich eine bestimmte Gruppe einbasischer Säuren durch Spaltung in Säuren von kleinerem Moleculargewichte überging. Letzteres wird durch Moleculargewichtsbestimmung mittelst der Siedemethode bestätigt.

Durch die Untersuchungen des in kaltem Alkohol löslichen Teiles des Bienenwachses wurde durch Elementaranalyse festgestellt, dass die fast zähflüssige Masse aus einem Gemenge von Oelsäuren besteht. Eine dauernde Veränderung durch den Bleichprozess konnte bei ihr nicht durchgeführt werden, jedoch ist es wegen des vollständigen Verschwindens des Wachsgeruches wahrscheinlich gemacht, dass der charakteristische Geruch einem noch unbekannten flüchtigen oder leicht zersetzlichen Körper zuzuschreiben ist. Ob die dunkelbraune Farbe der Oelsäuren diesen selbst, oder etwa einem gleichzeitig anwesenden Farbstoffe zukommt, muss dahingestellt bleiben.

Der veresterte Teil des Bienenwachses, das Myricin, zeigte vor und nach dem Bleichprozess den Schmelzpunkt 64,5°; auch war die Esterzahl bei der gebleichten, sowie ungebleichten Substanz sozusagen die gleiche, 92,67 bezw. 93,08.

Es hatte mithin die Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wie schon gemäss der Analysen des gebleichten und ungebleichten Wachses zu erwarten war, abgesehen von der Entfärbung, keine Veränderung hervorgerufen.

Durch die Fehling-Röttger'sche Stearinsäureprobe konnten weder Stearinsäure noch ähnlich reagierende Säuren nachgewiesen werden.

Aus obigem geht nun hervor, dass beim Rohwachs durch die starken Oxydationsmittel Veränderungen nur an den freien normalen Fettsäuren stattgefunden haben.

Ob es sich auch um Veränderungen der freien Oelsäuren handelt oder nur um die Zerstörung eines vielleicht gleichzeitig anwesenden Farbstoffes, gelang mir nicht festzustellen.

Vita.

Ich, Carl Adolf Wellenstein, Sohn des Kgl. Kreisarztes, Medicinalrat Dr. Gustav Wellenstein und seiner Gemahlin Mathilde, geb. Weinsheim wurde am 22. Januar 1872 zu Prüm (Rg. Trier) geboren und bin katholischer Konfession. Meinen ersten Schulunterricht erhielt ich in der Elementarschule zu Urft (Regb. Aachen), wohin meine Eltern übergesiedelt waren. Ostern 1884 bezog ich das Progymnasium zu Euskirchen und 1886 das Gymnasium zu Brilon (Westf.) welch letzteres ich im Frühjahre 1891 mit dem Zeugnis für den Einj.-Freiw. Militärdienst verliess, um mich der pharmazeutischen Laufbahn zu widmen. Nachdem ich mein erstes pharmaz. Examen in Trier bestanden hatte, und in mehreren Apotheken thätig gewesen war, liess ich mich im April 1897 in Bonn immatrikulieren. In dem darauffolgenden Herbste verliess ich Bonn, um in Würzburg meine Studien fortzusetzen. Ebendaselbst bestand ich im Juni 1899 meine pharmaz. Staatsprüfung und im Herbste desselben Jahres mein chemisches Verbandsexamen. Seit dieser Zeit widmete ich mich in Würzburg dem naturwissenschaftlichen Studium.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

in Bonn: Curtius, Kayser, Kochs, Noll, Partheil, Schimper, Strasburger;

in Würzburg: Hantzsch, Hauptfleisch, Kraus, Lehmann, Medicus, Reitzenstein, v. Röntgen, Tafel, Wien, Wislicenus.

Ich arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren:

in Bonn: Curtius;

in Würzburg: Hantzsch, Medicus, v. Röntgen, Wien.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Die mündliche Doktorprüfung fand am 16. Juli 1901 statt.